اکائی

13

امین
(Amines)

5263CH13

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہوجائیں گے کہ

- امین کو پرامڈل ساخت والے امونیا کے مشتقوں کے طور پر بیان کرسکیں گے؛
- امین کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری کے تحت کرسکیں گے؛
- عام نام اور IUPAC نظام کے تحت امین کے نام رکھ سکیں گے؛
- امین تیار کرنے کے اہم طریقوں کو بیان کرسکیں گے؛
- امین کی خصوصیات کی تشریح کرسکیں گے؛
- پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کے درمیان فرق واضح کرسکیں گے؛
- ڈائی ایزونیم نمک (Diazonium salts) تیار کرنے کے طریقوں اور ایرومیٹک مرکبات (جس میں azo رنگ بھی شامل ہیں) کی تالیف میں ان کی اہمیت بیان کرسکیں گے؛

”امین کا اہم صنعتی استعمال دواؤں اور ریشوں کی تالیف میں انٹرمیڈئیٹ کے طور پر کیا جاتا ھے“۔

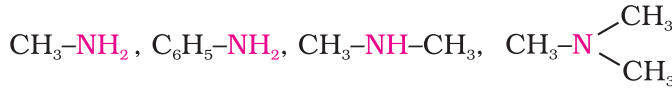
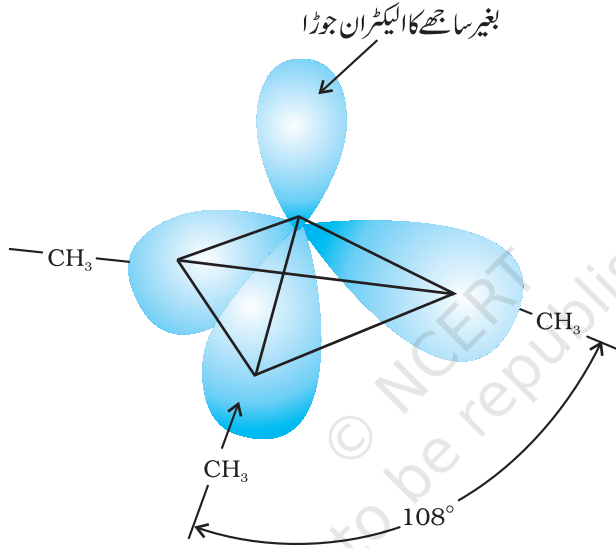
امین نامیاتی مرکبات کا ایک اہم زمرہ تشکیل دیتے ہیں جسے امونیا کے سالمہ میں ایک یا زیادہ ہائڈروجن ایٹموں کو الکائل/ ایرائل گروپ/گروپوں سے بدل کر اخذ کیا جاتا ہے۔ قدرتی طور پر یہ پروٹین، وٹامن، الکیلائڈ (Alkaloids) اور ہارمون کی شکل میں پائے جاتے ہیں۔ پالیمر، رنگ (Dyes) اور دوائیں امین کی تالیفی مثالیں ہیں۔ حیاتیاتی اعتبار سے سرگرم دو مرکبات ایڈرینیلین (Adrenaline) اور ایفیڈرن (Ephadrin) (دونوں سیکنڈری امینو گروپ پر مشتمل ہوتے ہیں) کا استعمال بلڈ پریشر بڑھانے میں کیا جاتا ہے۔ نوووکین (Novocain)، ایک تالیفی امینو مرکب ہے، اس کا استعمال دانتوں کے علاج میں انیستھیسیا (Anaesthesia) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ بیناڈرل (Benadryl) ایک جانی پہچانی اینٹی ہسٹامنک (Antihistaminic) دوا ہے، یہ بھی ٹرشری امینو گروپ پر مشتمل ہوتی ہے۔ کوانٹرنری (Quanternary) امونیم نمک کا استعمال سرفیکٹینٹ (Surfactants) کے طور پر کیا جاتا ہے۔ ڈائی ایزونیم نمک کا استعمال متعدد ایرومیٹک مرکبات (جس میں ڈائی بھی شامل ہیں) کی تیاری میں بحیثیت انٹرمیڈیئٹ کیا جاتا ہے۔ اس اکائی میں آپ امین (Amines) اور ڈائی ایزونیم نمکوں کا مطالعہ کریں گے۔

I۔ امین (Amines)

امین کو امونیا کے مشتق تصور کیا جاتا ہے جنھیں ایک، دو یا تینوں ہائڈروجن ایٹموں کو الکائل اور/ یا ایرائل گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔

مثال کے طور پر

$$CH_3{-}NH_2,\ C_6H_5{-}NH_2,\ CH_3{-}NH{-}CH_3,\ CH_3{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

13.1 امین کی ساخت (Structure of Amines)

امونیا کی طرح امین کا نائٹروجن ایٹم بھی سہ گرفتی (Trivalent) ہوتا ہے اور اس کے پاس الیکٹرانوں کا ایک بغیر ساجھے کا جوڑا ہوتا ہے۔ امین میں نائٹروجن اربٹل sp^3 مخلوط شدہ ہوتے ہیں اور امین کی جیومیٹری پیرامڈل (Pyramidal) ہوتی ہے۔ نائٹروجن کے تینوں sp^3 مخلوط شدہ اربٹل میں سے ہر ایک ہائڈروجن یا کاربن کے اربٹل پر منطبق ہوتا ہے جس کا انحصار امین کی ترکیب پر ہوتا ہے۔ سبھی امین میں نائٹروجن کا چوتھا اربٹل الیکٹرانوں کے بغیر ساجھے کے جوڑے پر مشتمل ہوتا ہے۔ الیکٹرانوں کے بغیر ساجھے کے جوڑے کی موجودگی کی وجہ سے زاویہ C–N–E (جہاں E، کاربن یا ہائڈروجن ہے) 109.5 سے کم ہوتا ہے؛ مثلاً ٹرائی میتھائل امین کے معاملہ میں یہ 108° ہوتا ہے جیسا کہ شکل 13.1 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل 13.1: ٹرائی میتھائل امین کی پرامڈل شکل

13.2 درجہ بندی (Classification)

امین کی درجہ بندی پرائمری (1°)، سیکنڈری (2°) اور ٹرشری (3°) کے طور پر کی جاتی ہے جس کا انحصار اس بات پر ہے کہ امونیا سالمہ میں الکائل یا ایرائل گروپ کے ذریعہ ہائڈروجن کے کتنے ایٹم ہٹائے جاتے ہیں۔ اگر امونیا کا ایک ہائڈروجن ایٹم R یا Ar کے ذریعہ ہٹا دیا جاتا ہے تو ہمیں RNH_2 یا $ArNH_2$ یعنی پرائمری امین (1°) حاصل ہوتا ہے۔ اگر امونیا کے دو ہائڈروجن ایٹم یا $R{-}NH_2$ کا ایک ہائڈروجن ایٹم دوسرے الکائل/ ایرائل (R) گروپ کے ذریعہ ہٹا دیا جائے تو کیا حاصل ہوگا؟ دوسرا الکائل/ ایرائل گروپ کے ذریعہ دیگر ہائڈروجن ایٹم کو ہٹانے پر ٹرشری امین حاصل ہوتا ہے۔ اگر سبھی الکائل یا ایرائل گروپ یکساں ہیں تو امین 'سادہ' (Simple) کہلاتے ہیں اور اگر مختلف ہیں تو 'مکسڈ' (Mixed) کہلاتے ہیں۔

$$NH_3 \rightarrow \underset{\text{(1°)}}{RNH_2} \rightarrow \underset{\text{(2°)}}{R(R')N{-}H} \rightarrow \underset{\text{(3°)}}{R(R')N{-}R'}$$

پرائمری (1°) سیکنڈری (2°) ٹرشری (3°)

13.3 تسمیہ (Nomenclature)

عام نظام کے تحت ایلیفیٹک امین کے نام امین سے پہلے سابقہ الکائل گروپ لگا کر رکھے جاتے ہیں یعنی الکائل امین بحیثیت واحد لفظ (مثلاً میتھائل امین)۔ سیکنڈری اور ٹرشری امین میں اگر دو یا زیادہ گروپ یکساں ہیں تو الکائل گروپ کے نام سے پہلے ڈائی یا ٹرائی جوڑ دیا جاتا ہے۔ IUPAC نظام کے تحت پرائمری امین کے نام **الکین امین** (Alkanamins) کے طور پر رکھے جاتے ہیں یعنی نام رکھتے وقت لفظ Alkane کے حرف e کو amine سے بدل دیا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر CH_3NH_2 کا نام Methanamine ہے۔ اگر ایک سے زیادہ امینو گروپ پدری زنجیر میں مختلف مقامات پر موجود ہیں تو NH_2 گروپ والے کاربن ایٹم کو اعداد عطا کر کے ان کے مقامات کی وضاحت کی جاتی ہے اور امین سے کسی مناسب سابقہ جیسے ڈائی، ٹرائی وغیرہ کو منسلک کر دیتے ہیں۔ ہائڈروکاربن حصہ کے لاحقہ کا حرف 'e' برقرار رہتا ہے۔ مثال کے طور پر $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ کا نام 1,2-diamine ہے۔

سیکنڈری اور ٹرشری امینوں کے نام رکھتے وقت ہم لوکینٹ (Locant) N کا استعمال نائٹروجن ایٹم سے ملحق بدل (Substituent) کو مقام دینے کے لیے کرتے ہیں۔ مثال کے طور پر $CH_3\ NHCH_2\ CH_3$ کا نام N میتھائل امین اور $(CH_3\ CH_2)_3$ کو N,N-ڈائی ایتھائل امین کا نام دیا جاتا ہے۔ مزید مثالیں جدول 13.1 میں دی گئی ہیں۔

ایرائل امین میں $–NH_2$ گروپ بینزین رِنگ سے براہ راست منسلک ہوتا ہے۔ $C_6H_5NH_2$ ایرائل امین کی سادہ ترین مثال ہے۔ عام نظام کے تحت یہ اینیلین (Aniline) کے نام سے جانا جاتا ہے۔ یہ اس کا قابل قبول IUPAC نام بھی ہے۔ IUPAC کے تحت ایرائل امین کو نام دینے کے لیے ایرین (Arene) کے لاحقہ 'e' کو amine سے بدل دیا جاتا ہے۔ اس طرح IUPAC نظام میں $C_6H_5–NH_2$ کا نام بینزین امین (benzenamine) ہے۔ کچھ الکائل امین اور ایرائل امین کے عام نام اور IUPAC نام جدول 13.1 میں دیے گئے ہیں۔

جدول **13.1** کچھ الکائل امین اور ایرائل امین کا تسمیہ

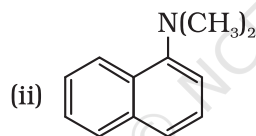
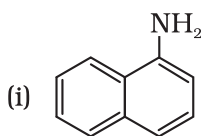
امین	عام نام	IUPAC نام
$CH_3–CH_2–NH_2$	ایتھائل امین	ایتھین امین
$CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$	n-پروپائل امین	پروپین-1-امین
$CH_3–CH(NH_2)–CH_3$	آئسو پروپائل امین	پروپین-2-امین
$CH_3–NH–CH_2–CH_3$	ایتھائل میتھائل امین	N-میتھائل ایتھین امین
$CH_3–N(CH_3)–CH_3$	ٹرائی متھائل امین	N،N-ڈائی میتھائل میتھین امین
$C_2H_5–N(C_2H_5)–\overset{1}{C}H_2–\overset{2}{C}H_2–\overset{3}{C}H_2–\overset{4}{C}H_3$	N،N-ڈائی ایتھائل بیوٹائل امین	N،N-ڈائی ایتھائل بیوٹین-1-امین
$NH_2–\overset{1}{C}H_2–\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H_2$	ایلل امین	پروپ-2-این-1-امین
$NH_2–(CH_2)_6–NH_2$	ہیکسا میتھائلین ڈائی امین	ہیکسین-1،6- ڈائی امین

2019-20

ساخت	عام نام	IUPAC نام
NH_2	اینیلین	اینیلین یا بینزین امین
NH_2, CH_3	o-ٹولوئڈین	2-میتھائل اینیلین
NH_2, Br	p-بروموا ینیلین	4-برومو بینزین امین یا 4-بروموا ینیلین
$N(CH_3)_2$	N،N-ڈائی میتھائل اینیلین	N،N-ڈائی میتھائل بینزین امین

متن پر مبنی سوالات

13.1 مندرجہ ذیل امین کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کے تحت کیجیے۔

(i) NH_2 (ii) $N(CH_3)_2$ (iii) $(C_2H_5)_2CHNH_2$ (iv) $(C_2H_5)_2NH$

13.2 (i) سالماتی فارمولہ $C_4H_{11}N$ کے نظیری مختلف آئسو میرک امین کی ساختیں لکھیے۔

(ii) سبھی آئسومر کے IUPAC نام لکھیے۔

(iii) امین کے مختلف جوڑوں کے ذریعہ کس قسم کی آئسومیرزم ظاہر ہوتی ہے؟

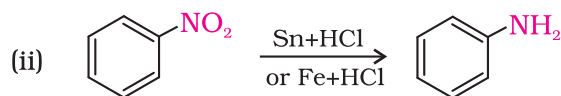
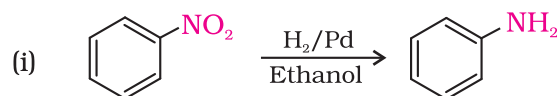
13.4 امین کی تیاری (Preparation of Amines)

امین مندرجہ ذیل طریقوں سے تیار کیے جاتے ہیں:

1. نائٹرو مرکبات کی تکسید (Reduction of nitro compounds)

باریک نکل، پیلیڈیم یا پلیٹینم کی موجودگی میں ہائڈروجن گیس گزارنے پر نائٹرومرکبات کی امین میں تحویل ہو جاتی ہے اور تیزابی میڈیم میں دھاتوں کے ساتھ نائٹرومرکبات تحویل ہو کر امین بناتے ہیں۔ نائٹروالکین (Nitroalkanes) بھی اسی طرح نظیری الکین امین (Alkanamines) میں تحویل ہو جاتے ہیں۔

(i) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{Ethanol}]{H_2/Pd} C_6H_5NH_2$

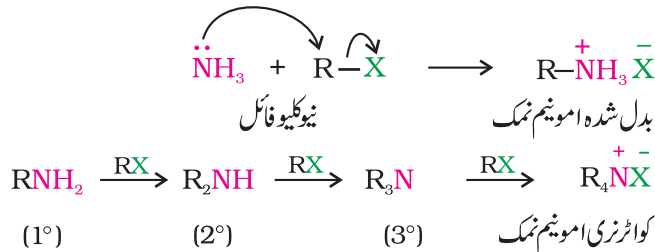
(ii) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{or Fe+HCl}]{\text{Sn+HCl}} C_6H_5NH_2$

2. الکائل ہیلائڈوں کا امونولسس (Ammonolysis of alkyl halides)

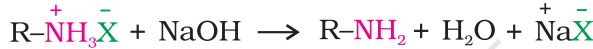
آپ مطالعہ کر چکے ہیں (اکائی 10، کلاس XII) کہ الکائل یا بینزائل ہیلائڈوں میں کاربن - ہیلوجن بانڈ نیوکلیوفائل کے ذریعہ آسانی سے شکستہ ہو جاتے ہیں۔ اس طرح الکائل یا بینزائل ہیلائڈ امونیا کے محلول میں ایتھنائک ایسڈ سے تعامل کر کے نیوکلیوفلک بدل تعامل انجام دیتے ہیں جس میں ہیلوجن ایٹم امینو $(-NH_2)$ گروپ کے ذریعہ بدل دیا جاتا ہے۔ امونیا سالمہ کے ذریعہ C–X بانڈ کی شکستگی کا یہ عمل **امونولسس** (Ammonolysis) کہلاتا ہے۔ تعامل کو 373 K پر سیل بند ٹیوب میں انجام دیا جاتا ہے۔ اس طرح بننے والے پرائمری امین نیوکلیوفائل کے طور پر کام کرتے ہیں اور الکائل ہیلائڈ سے مزید تعامل کر کے سیکنڈری اور ٹرشری امین بناتے ہیں اور بالآخر کواٹرنری امونیم نمک (Quaternary ammonium salts) بناتے ہیں۔

$$\ddot{N}H_3 + R-X \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X}$$

نیوکلیوفائل — بدل شدہ امونیم نمک

$$\underset{(1^\circ)}{RNH_2} \xrightarrow{RX} \underset{(2^\circ)}{R_2NH} \xrightarrow{RX} \underset{(3^\circ)}{R_3N} \xrightarrow{RX} R_4\overset{+}{N}\overset{-}{X}$$

کواٹرنری امونیم نمک

آزاد امین حاصل کرنے کے لیے امونیم نمک کا قوی اساس کے ساتھ تعامل کرایا جاسکتا ہے۔

$$R-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + NaOH \longrightarrow R-NH_2 + H_2O + \overset{+}{Na}\overset{-}{X}$$

امونولسس کی ایک خامی یہ ہے کہ اس میں پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے نیز کواٹرنری امونیم نمک بھی بنتا ہے۔ تاہم امونیا کو وافر مقدار میں لے کر پرائمری امین کو اہم ماحصل کے طور پر حاصل کیا جاتا ہے۔
امین کے ساتھ ہیلائڈوں کی تعاملیتی ترتیب اس طرح ہے RI > RBr > RCl۔

مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے کیمیائی مساواتیں لکھیے۔
(i) ایتھنالک NH_3 کا C_2H_5Cl کے ساتھ تعامل
(ii) بینزائل کلورائڈ کا امونولسس اور بننے والے امین کا CH_3Cl کے دو مولوں کے ساتھ تعامل

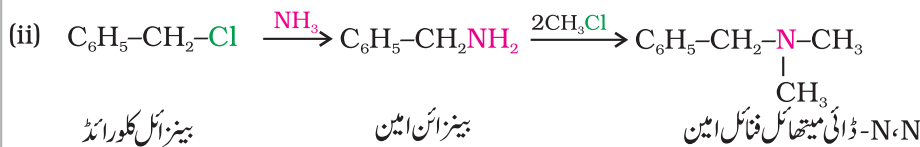
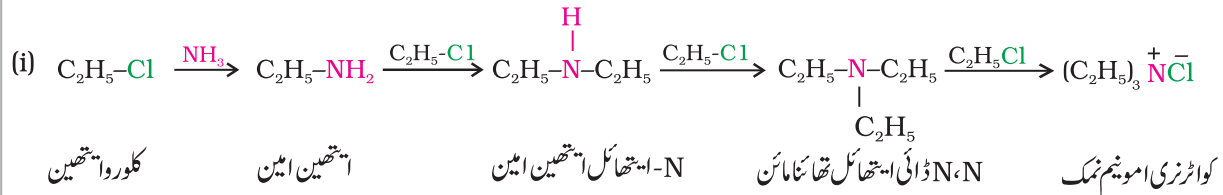
حل

(i)
$$C_2H_5-Cl \xrightarrow{NH_3} C_2H_5-NH_2 \xrightarrow{C_2H_5-Cl} C_2H_5-\underset{}{\overset{H}{\overset{|}{N}}}-C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5-Cl} C_2H_5-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}-C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5Cl} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}\overset{-}{Cl}$$

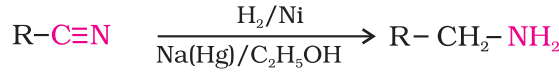
کلورو ایتھین — ایتھین امین — N-ایتھائل ایتھین امین — N،N ڈائی ایتھائل ایتھانامائن — کواٹرنری امونیم نمک

(ii)
$$C_6H_5-CH_2-Cl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5-CH_2NH_2 \xrightarrow{2CH_3Cl} C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$$

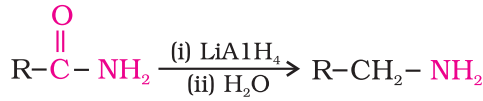
بینزائل کلورائڈ — بینزائن امین — N،N-ڈائی میتھائل فنائل امین

2019-20

3. نائٹرائلس کی تحویل (Reduction of nitriles)

لیتھیم ایلیومینیم ہائڈرائڈ ($LiAlH_4$) کے ساتھ نائٹرائلس کی تحویل یا وسیطی ہائڈروجینیشن کے ذریعہ پرائمری امین بنتے ہیں۔ اس تعامل کا استعمال امین سلسلہ کے ascent میں کیا جاتا ہے یعنی ایسے امین تیار کرنے کے لیے جن میں ابتدائی امین کے مقابلے ایک کاربن ایٹم زیادہ ہوتا ہے۔

$$R-C\equiv N \xrightarrow[Na(Hg)/C_2H_5OH]{H_2/Ni} R-CH_2-NH_2$$

4. ایمائڈ کی تحویل (Reduction of amides)

لیتھیم ایلیومینیم ہائڈرائڈ کے ساتھ ایمائڈ کی تحویل سے امین حاصل ہوتے ہیں۔

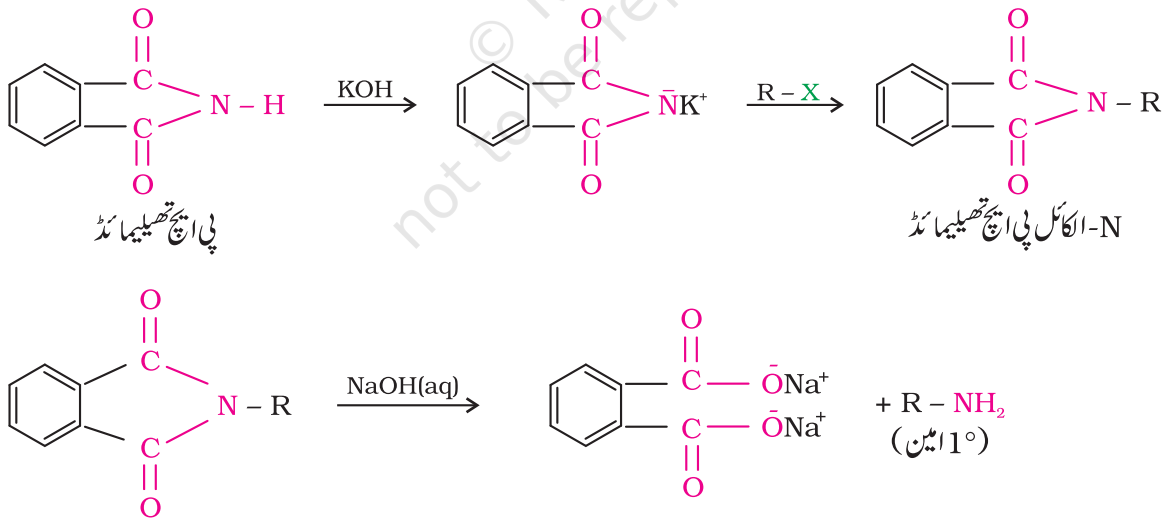
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiAlH_4} R-CH_2-NH_2$$

5. گیبریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف (Gabriel phthalimide synthesis)

گیبریل تالیف کا استعمال پرائمری امین تیار کرنے کے لیے کیا جاتا ہے۔ پی ایچ تھیلیمائڈ (phthalimide)، ایتھنالک پوٹاشیم ہائڈراکسائڈ کے ساتھ تعامل کر کے پی ایچ تھیلیمائڈ کا پوٹاشیم نمک بناتا ہے جسے الکائل ہیلائڈ کے ساتھ گرم کرنے اور پھر قلوی آب پاشیدگی کے ذریعہ نظیری پرائمری امین حاصل ہوتا ہے۔ ایرومیٹک پرائمری امین اس طریقے کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے کیونکہ ایرائل ہیلائڈ پی ایچ تھیلیمائڈ کے ذریعہ بننے والے این آین کے ساتھ نیوکلیوفلک بدل تعامل انجام نہیں دیتے۔

$$\text{Phthalimide (N–H)} \xrightarrow{KOH} \text{Potassium phthalimide } (\bar{N}K^+) \xrightarrow{R-X} \text{N-Alkylphthalimide (N–R)}$$

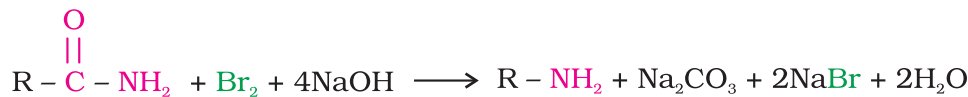
پی ایچ تھیلیمائڈ — N-الکائل پی ایچ تھیلیمائڈ

$$\text{N-Alkylphthalimide (N–R)} \xrightarrow{NaOH(aq)} C_6H_4(CO\bar{O}Na^+)_2 + R-NH_2$$

(1° امین)

6. ہاف مین بروماما‌ئڈ ڈی گریڈیشن تعامل
(Hoffmann bromamide degradation reaction)

ہاف مین (Hoff mann) نے پرائمری امین کو تیار کرنے کا طریقہ ایجاد کیا جس میں ایمائڈ کا برومین کے ساتھ سوڈیم ہائڈراکسائڈ کے آبی یا ایتھنائک محلول میں تعامل کرایا جاتا ہے۔ اس الکائل یا ایرائڈ گروپ

ایمائڈ کے کاربونل گروپ سے نائٹروجن ایٹم کی طرف ہجرت کرتا ہے۔ اس طرح بننے والے امین میں ایمائڈ کے مقابلے ایک کاربن کم ہوتا ہے۔

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

مثال 13.2 مندرجہ ذیل تبدیلیوں کے لیے کیمیائی مساوات لکھیے۔

(i) CH_3-CH_2-Cl into $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

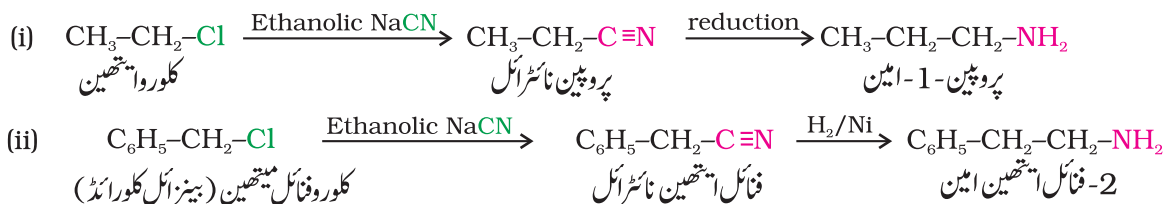
(ii) $C_6H_5-CH_2-Cl$ into $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$

حل

(i) $CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{\text{Ethanolic NaCN}} CH_3-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{\text{reduction}} CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

کلوروایتھین ← پروپین نائٹرائل ← پروپین-1-امین

(ii) $C_6H_5-CH_2-Cl \xrightarrow{\text{Ethanolic NaCN}} C_6H_5-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{H_2/Ni} C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$

کلوروفنائل میتھین (بینزائل کلورائڈ) ← فنائل ایتھین نائٹرائل ← 2-فنائل ایتھین امین

مثال 13.3 مندرجہ ذیل کے IUPAC نام اور ساختیں لکھیے۔

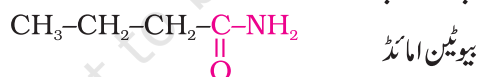
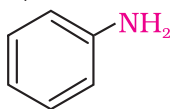
(i) وہ ایمائڈ جو ہاف مین برومائڈ کے ذریعہ پروپین امین (Propanamine) بناتا ہے۔

(ii) بینزیمائڈ کے ہاف مین ڈی گریڈیشن کے ذریعہ بننے والا امین۔

حل

(i) پروپین امین تین کاربن ایٹموں پر مشتمل ہوتا ہے اس طرح ایمائڈ سالمہ میں چار کاربن ایٹم ہونے چاہئیں۔ چار کاربن ایٹموں والے ابتدائی ایمائڈ کا IUPAC نام اور ساخت مندرجہ ذیل ہیں:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$$

بیوٹین امائڈ

(ii) بینزامائڈ ایک ایرومیٹک ایمائڈ ہے جو سات کاربن ایٹموں پر مشتمل ہوتا ہے۔ اس طرح بینزامائڈ (Benzamide) سے بننے والا امین ایرومیٹک پرائمری امین ہے جو چھ کاربن ایٹموں پر مشتمل ہے۔

انیلین یا بینزین امین

متن پر مبنی سوالات

13.3 آپ مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دیں گے؟

(i) بینزین کی اینیلین میں (Benzene into aniline)

(ii) بینزین کی N،N-ڈائی میتھائل اینیلین میں (Benzene into N, N-dimethylaniline)

(iii) $Cl-(CH_2)_4-Cl$ کی ہیکسین-1،6-ڈائی امین میں [$Cl-(CH_2)_4-Cl$ into hexan-1,6-diamine]

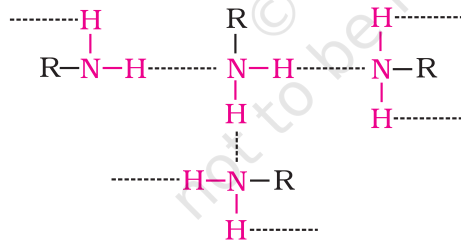
13.5 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

نچلے ایلیفیٹک امین گیسیں ہیں جن میں مچھلیوں جیسی بو آتی ہے تین یا زیادہ کاربن ایٹم والے پرائمری امین رقیق ہیں اور اونچے امین ٹھوس ہوتے ہیں۔ اینیلین اور دیگر ایرائل امین عام طور سے بے رنگ ہوتے ہیں لیکن ذخیرہ کرنے پر فضائی تکسید کی وجہ سے رنگین ہو جاتے ہیں۔

نچلے ایلیفیٹک امین پانی میں حل پذیر ہیں کیونکہ یہ پانی کے سالمات کے ساتھ ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔ تاہم امین کی سالماتی کمیت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ حل پذیری کم ہوتی جاتی ہے کیونکہ ہائڈروفوبک الکائل حصہ کے سائز میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ اونچے امین پانی میں غیر حل پذیر ہیں۔ امین کی نائٹروجن اور الکوحل کی آکسیجن کی برق منفیت (بالترتیب 3.0 اور 3.5 ہیں) کو ذہن میں رکھتے ہوئے آپ امین اور الکوحل کی پانی میں حل پذیری کے پیٹرن کی پیشین گوئی کر سکتے ہیں۔ بیوٹین-1-آل اور بیوٹین-1-امین میں سے کون پانی میں زیادہ حل پذیر ہے اور کیوں؟ امین نامیاتی محللوں جیسے الکوحل، ایتھر اور بینزین میں حل پذیر ہیں۔ آپ کو یاد ہوگا کہ الکوحل، امین کے مقابلے زیادہ قطبی ہوتے ہیں اور امین کے مقابلے مضبوط بین سالماتی ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔

پرائمری اور سیکنڈری امین میں بین سالماتی اتحاد پایا جاتا ہے کیونکہ ایک سالمہ کی نائٹروجن اور دوسرے سالمہ کی ہائڈروجن کے درمیان ہائڈروجن بندش ہوتی ہے۔ یہ انٹر سالماتی اتحاد سیکنڈری امین کے مقابلے پرائمری امین میں زیادہ ہے کیونکہ اس میں ہائڈروجن بانڈ کی تشکیل کے لیے دو ہائڈروجن ایٹم دستیاب رہتے ہیں۔ ٹرشری امین میں انٹر سالماتی اتحاد نہیں پایا جاتا کیونکہ ہائڈروجن بانڈ کی تشکیل کے لیے ہائڈروجن ایٹم دستیاب نہیں ہوتے۔ لہٰذا آئسومیرک امین کے نقطہ جوش کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

ٹرشری < سیکنڈری < پرائمری

پرائمری امین میں انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش کو شکل 13.2 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل 13.2 : پرائمری امین میں انٹر سالماتی ھائڈروجن بندش

تقریباً یکساں سالماتی کمیت والے امین، الکوحل اور الکینس کے نقطۂ جوش جدول 13.2 میں دیے گئے ہیں۔

جدول 13.2 یکساں سالماتی کمیتوں والے امین، الکوحل اور الکینس کے نقطۂ جوش کا موازنہ

نمبر شمار	مرکب	مولر کمیت	b.p./K
1.	n-$C_4H_9NH_2$	73	350.8
2.	$(C_2H_5)_2NH$	73	329.3
3.	$C_2H_5N(CH_3)_2$	73	310.5
4.	$C_2H_5CH(CH_3)_2$	72	300.8
5.	n-C_4H_9OH	74	390.3

13.6 کیمیائی تعاملات (Chemical Reactions)

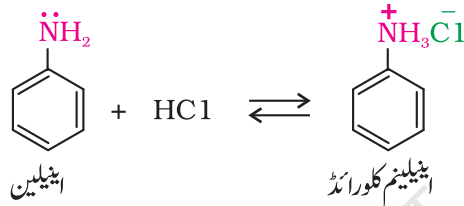
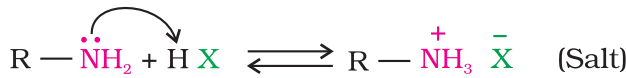
نائٹروجن اور ہائڈروجن ایٹموں کے درمیان برقی منفیت میں فرق اور نائٹروجن ایٹم پر الیکٹرانوں کے بغیر ساجھے کے جوڑے کی موجودگی امین کو تعامل پذیر بنا دیتی ہے۔ نائٹروجن ایٹموں سے منسلک ہائڈروجن ایٹموں کی تعداد بھی امینوں کے تعامل کرنے کے طریقہ کا تعین کرتی ہے۔ اسی لیے پرائمری ($-NH_2$)، سیکنڈری ($>N-H$)، اور ٹرشری امین ($>N-$) کئی تعاملات کے معاملے میں ایک دوسرے سے مختلف ہوتے ہیں۔ علاوہ ازیں بغیر ساجھے کے الیکٹران جوڑے کی موجودگی کی وجہ سے امین نیوکلیوفائل کے طور پر کام کرتے ہیں۔ امین کے کچھ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں:

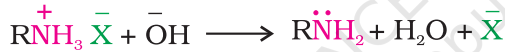
.1 امین کی اساسی خصوصیات (Basic character of amines)

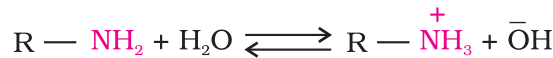
تیزابی فطرت کی وجہ سے امین تیزابوں سے تعامل کر کے نمک بناتے ہیں۔

$$R-\ddot{N}H_2 + HX \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X} \quad \text{(Salt)}$$

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + HCl \rightleftharpoons C_6H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$$

اینیلین — اینیلینم کلورائڈ

امین نمک NaOH جیسے اساس کے ساتھ تعامل کر کے پدری امین کی بازتشکیل کرتے ہیں۔

$$R\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X} + \overset{-}{O}H \longrightarrow R\ddot{N}H_2 + H_2O + \overset{-}{X}$$

امین نمک پانی میں حل پذیر ہیں لیکن ایتھر جیسے نامیاتی محلولوں میں غیر حل پذیر ہیں۔ یہ تعامل امین کو پانی میں غیر حل پذیر نامیاتی مرکبات سے علاحدہ کرنے کی بنیاد ہے۔

امین کا معدنی تیزابوں کے ساتھ تعامل امونیم نمک بناتا ہے جس سے ظاہر ہوتا ہے کہ ان کی نوعیت اساسی ہے۔ امین میں نائٹروجن ایٹم پر الیکٹرانوں کا بغیر ساجھے کا جوڑا ہوتا ہے جس کی وجہ سے یہ **لیوئس اساس** (Lewis base) کی طرح طرز عمل ظاہر کرتے ہیں۔ امین کی اساسی خصوصیت کو ان کی K_b اور pK_b قدریں نیچے دی گئی ہیں۔

$$R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

$$K = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2][H_2O]}$$

$$\text{or } K[H_2O] = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2]}$$

$$\text{or } K_b = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][\overset{-}{O}H]}{[R-NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Kb کی قدر جتنی زیادہ ہوگی یا pKb کی قدر جتنی کم ہوگی اتنا ہی طاقتور اساس ہوگا۔ چند امین کی pKb قدریں جدول 13.3 میں دی گئی ہیں۔

امونیا کی pK_b قدر 4.75 ہے۔ ایلیفیٹک امین امونیا کے مقابلے قوی اساس ہیں کیونکہ الکائل گروپ کا I+ اثر نائٹروجن ایٹم پر زیادہ الیکٹران کثافت کا سبب ہے۔ ان کی pK_b قدریں 3 سے 4.22 کی رینج میں ہوتی ہیں۔ اس کے برعکس ایرومیٹک امین ایرائل گروپ کی الیکٹران وِدڈرائنگ نوعیت کی وجہ سے امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہوتے ہیں۔

جدول 13.3 آبی فیز میں امین کی pK_b قدریں

امین کے نام	pK_b
میتھین امین	3.38
N-متھائل میتھین امین	3.27
N،N-ڈائی متھائل میتھین امین	4.22
ایتھین امین	3.29
N-ایتھائل ایتھین امین	3.00
N,N-ڈائی ایتھائل ایتھین امین	3.25
بینزین امین	9.38
فنائل میتھین امین	4.70
N-متھائل اینیلین	9.30
N،N-ڈائی متھائل اینیلین	8.92

اگر آپ امین میں موجود Substituents کے I+ یا I– اثر کی بنیاد پر امین کی K_b قدروں کی ترجمانی کرنے کی کوشش کریں گے تو آپ کو کچھ بے قاعدگیاں نظر آسکتی ہیں۔ امالی اثر کے علاوہ سولویشن اثر (Soluvation Effect)، اسٹیرک رکاوٹ وغیرہ کچھ اور بھی اثرات ہیں جو امین کی اساسی قوت کو متاثر کرتے ہیں۔ آپ کو مندرجہ ذیل پیراگراف میں جوابات مل جائیں گے۔

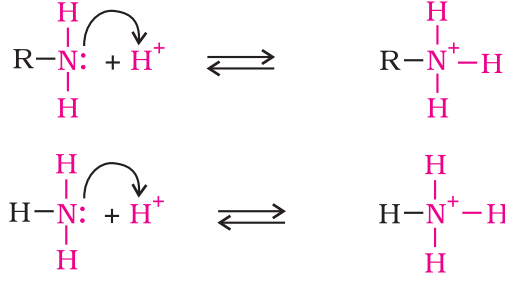
امین کا ساخت اساسیت تعلق (Structure-basicity relationship of amines)

امین کی اساسیت کا تعلق ان کی ساخت سے ہے۔ امین کی اساسی خصوصیت اس بات پر منحصر ہوتی ہے کہ یہ ایسڈ سے پروٹان حاصل کرکے کتنی آسانی سے کیٹ آین بناتے ہیں۔ امین سے متعلق کیٹ آین جتنا زیادہ مستحکم ہوگا امین اتنا ہی زیادہ اساسی ہوگا۔

(a) الکین امین بالمقابل امونیا (Alkanamines versus ammonia)

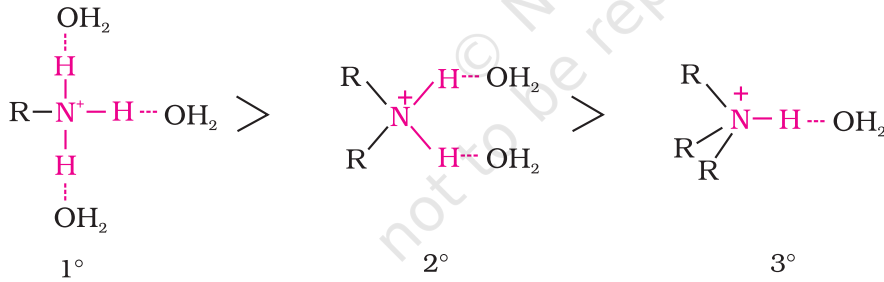
آیئے الکین امین (alkanamine) اور امونیا کی اساسیت کا موازنہ کرنے کے لیے پروٹان کے ساتھ ان کے تعامل پر غور کرتے ہیں۔

$$R-\ddot{N}H_2 + H^+ \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3$$

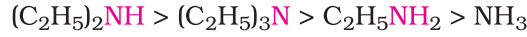
$$H-\ddot{N}H_2 + H^+ \rightleftharpoons H-\overset{+}{N}H_3$$

الکائل گروپ کی الیکٹران خارج کرنے کی نوعیت کی وجہ سے یہ (R) الیکٹرانوں کو نائٹروجن کی طرف دھکیلتا ہے اور ایسڈ کے پروٹان کے ساتھ ساجھا کرنے کے لیے بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا دستیاب کراتا ہے علاوہ ازیں امین سے بننے والا بدل امونیم آین الکائل گروپ کے I+ اثر کے ذریعہ مثبت چارج کے انتشار کی وجہ سے مستحکم ہو جاتا ہے۔ اس طرح الکائل امین (alkylamine) امونیا کے مقابلے قوی اساس ہیں۔ اس لیے الکائل گروپوں کی تعداد میں اضافہ کے ساتھ ساتھ ایلیفیٹک امین کی اساسی نوعیت میں بھی اضافہ ہونا چاہیے۔ گیسی فیز میں اس طرح کا رجحان دیکھا جاسکتا ہے۔ گیسی فیز میں امین کی اساسیت کی ترتیب توقع کے مطابق ہے۔ ٹرشری امین > سیکنڈری امین > پرائمری امین > NH_3۔ یہ رجحان آبی حالت میں باقاعدہ نہیں ہے جیسا کہ جدول 13.3 میں دی گئی ان کی pK_b قدروں سے معلوم ہوتا ہے۔ آبی فیز میں بدل امونیم کیٹ آین صرف الکائل گروپ (I+) کے الیکٹران اخراجی اثر کے ذریعہ ہی مستحکم نہیں ہوتے بلکہ پانی کے سالمات کے ساتھ سولویشن کی وجہ سے بھی مستحکم ہوتے ہیں۔ آین کا سائز جتنا بڑا ہوگا، سولویشن اتنا ہی کم ہوگا اور آین اتنا ہی کم مستحکم ہوگا۔ آینوں کے استحکام کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

پانی میں H- بندش کی وسعت کی گھٹتی ہوئی ترتیب اور سولویشن کے ذریعہ آینوں کا استحکام

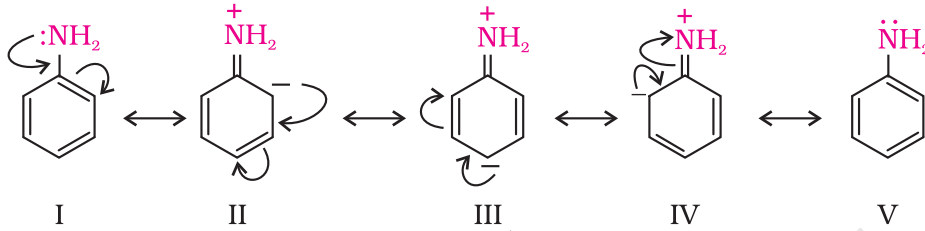
$$R-\overset{+}{N}H_3 \;(\cdots OH_2)_3 \;>\; R_2\overset{+}{N}H_2 \;(\cdots OH_2)_2 \;>\; R_3\overset{+}{N}-H\cdots OH_2$$

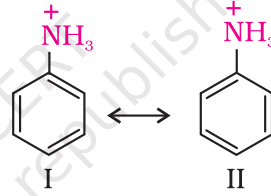
1°   2°   3°

بدل امونیم کیٹ آین کا استحکام جتنا زیادہ ہوگا نظیری امین اتنا ہی قوی اساس ہونا چاہیے۔ اس طرح ایلیفیٹک امین کی اساسیت کی ترتیب یوں ہونی چاہیے: پرائمری > سیکنڈری > ٹرشری جو کہ امالی اثر پر مبنی ترتیب کے برعکس ہے۔ دوسرے یہ کہ جب الکائل گروپ چھوٹا ہو جیسے کہ $-CH_3$ گروپ تو H-بندش کے تئیں کوئی اسٹیرک رکاوٹ نہیں ہوتی۔ اگر الکائل گروپ CH_3 گروپ کے مقابلے بڑا ہے تو H-بندش کے تئیں اسٹیرک رکاوٹ ہوتی ہے۔ اس طرح الکائل گروپ کی نوعیت میں تبدیلی (مثلاً $-CH_3$ سے $-C_2H_5$ میں) اساسی قوت کی ترتیب میں تبدیلی کا سبب بن جاتی ہے۔ اس طرح الکائل گروپ کے امالی اثر، سولویشن اثر اور اسٹیرک رکاوٹ کا نازک تعامل (Subtle interplery) آبی حالت میں الکائل امین کی اساسی قوت کا تعین کرتا ہے۔ آبی محلول میں میتھائل بدل امین اور ایتھائل بدل امین کی اساسی قوت کی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

$(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5NH_2 > NH_3$

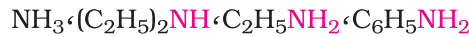
$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$

(b) ایرائل امین بالمقابل امونیا (Arylamines versus ammonia)

اینیلین کی pK_b قدر کافی زیادہ ہے۔ ایسا کیوں ہے؟ ایسا اس لیے ہے کہ اینیلین یا دیگر ایرائل امین میں $-NH_2$ گروپ بینزین رنگ سے براہ راست منسلک ہوتا ہے۔ اس کے نتیجے میں نائٹروجن ایٹم پر موجود بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا بینزین رنگ کے ساتھ جفتہ بناتا ہے اور اس طرح پروٹونیشن کے لیے کم دستیاب رہتا ہے۔ اگر آپ اینیلین کی مختلف گمک ساختیں لکھتے ہیں تو آپ دیکھیں گے کہ اینیلین مندرجہ ذیل پانچ ساختوں کی گمک مخلوط ہے۔

I II III IV V

دوسری طرف پروٹان حاصل کر کے بننے والا اینیلینیم آین صرف دو گمک ساختیں ظاہر کرتا ہے (Kekule)۔

I II

ہم جانتے ہیں کہ گمک ساختوں کی تعداد جتنی زیادہ ہوگی استحکام اتنا ہی زیادہ ہوگا۔ اس طرح آپ یہ نتیجہ اخذ کر سکتے ہیں کہ اینیلین (پانچ گمک ساختیں) اینیلین آین کے مقابلے زیادہ مستحکم ہے۔ اس اینیلین یا دیگر ایرومیٹک امین کی پروٹان حاصل کرنے کی صلاحیت یا اساسی نوعیت امونیا کے مقابلے کم ہوگی۔ بدل اینیلین کے معاملے میں یہ مشاہدہ کیا گیا ہے کہ $-OCH_3$، $-CH_3$ جیسے الیکٹران ریلیزنگ گروپ اساسی قوت میں اضافہ کرتے ہیں جبکہ $-NO_2$، $-SO_3H$، $-COOH$، $-X$ جیسے الیکٹران وِدڈرائنگ گروپ اساسی قوت کو کم کر دیتے ہیں۔

مثال 13.4 مندرجہ ذیل کو ان کی اساسی قوت کی گھٹتی ہوئی ترتیب میں لکھیے:

NH_3، $(C_2H_5)_2NH$، $C_2H_5NH_2$، $C_6H_5NH_2$

حل مذکورہ بالا امین اور امونیا کی اساسی قوت کی گھٹتی ہوئی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

$(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2$

2. الکائلیشن (Alkylation)

امین، الکائل ہیلائڈوں کے ساتھ تعامل کرکے الکائیلیشن کا عمل انجام دیتے ہیں (اکائی 10، کلاس XII)۔

3. ایسائلیشن (Acylation)

ایلیفیٹک اور ایرومیٹک پرائمری اور سیکنڈری امین نیوکلیوفلک بدل تعامل کے ذریعہ ایسڈ کلورائڈ، این ہائڈرائڈ اور ایسٹر کے ساتھ تعامل کرتے ہیں۔ یہ تعامل ایسائلیشن (Acylation) کہلاتا ہے۔ اس تعامل کو آپ $-NH_2$ یا $> N - H$ گروپ کے ہائڈروجن ایٹم کا ایسائل گروپ کے ذریعہ بدل کے طور پر تصور کر سکتے ہیں۔ ایسائلیشن تعامل کے ذریعہ بننے والے ماحصلات ایمائڈ (Amides) کہلاتے ہیں۔ یہ تعامل امین کے مقابلے پائریڈین (Pyridine) جیسے قوی اساس کی موجودگی میں انجام دیا جاتا ہے جو بننے والے HCl کو ہٹا دیتا ہے اور توازن کو دائیں طرف شفٹ کر دیتا ہے۔

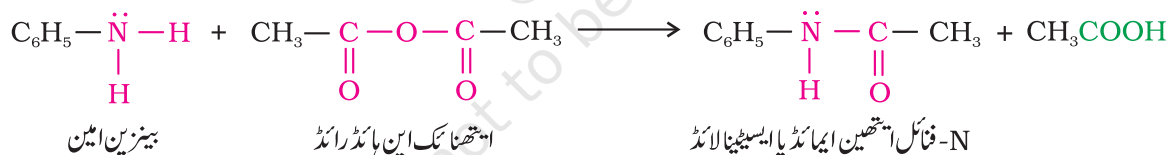
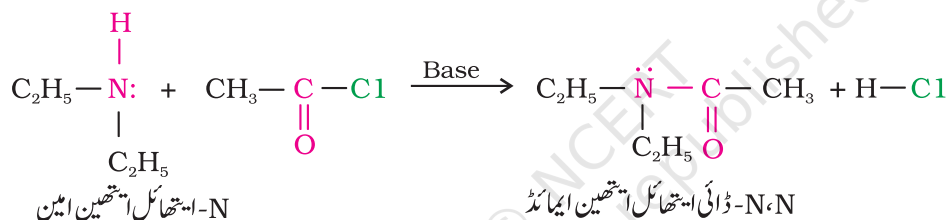
$$C_2H_5-\ddot{N}H-H + CH_3-C(=O)-Cl \xrightarrow{Base} C_2H_5-\overset{+}{N}H_2-C(CH_3)(O^-)-Cl \longrightarrow C_2H_5-NH-C(=O)-CH_3 + H-Cl$$

ایتھین امین → N-ایتھائل ایتھین ایمائڈ

$$C_2H_5-\ddot{N}H-C_2H_5 + CH_3-C(=O)-Cl \xrightarrow{Base} C_2H_5-\ddot{N}(C_2H_5)-C(=O)-CH_3 + H-Cl$$

N-ایتھائل ایتھین امین → N،N-ڈائی ایتھائل ایتھین ایمائڈ

$$C_6H_5-\ddot{N}H-H + CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-\ddot{N}H-C(=O)-CH_3 + CH_3COOH$$

بینزین امین + ایتھانک این ہائڈرائڈ → N-فنائل ایتھین ایمائڈ یا ایسیٹینالائڈ

امین بینزوئل کلورائڈ (C_6H_5COCl) سے بھی تعامل کرتے ہیں یہ تعامل بینزوئلیشن (Benzoylation) کہلاتا ہے۔

$$CH_3NH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow CH_3NHCOC_6H_5 + HCl$$

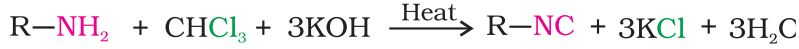
میتھین امین + بینزوئل کلورائڈ → N-میتھائل بینزامائڈ

آپ امین اور کاربوکسلک ایسڈ کے مابین ہونے والے تعامل کے ماحصل کے بارے میں کیا سوچتے ہیں؟ یہ کمرہ کے درجۂ حرارت پر امین کے ساتھ نمک بناتے ہیں۔

4. کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)

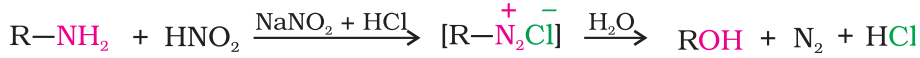
ایلیفیٹک اور ایرومیٹک امین کو کلوروفارم اور ایتھنالک پوٹاشیم ہائڈراکسائڈ کے ساتھ گرنے پر آئسو سائنائڈ یا کاربل امین (Carbylamine) بنتے ہیں جو کہ بدبودار اشیا ہیں۔ سیکنڈری اور ٹرشری امین اس قسم کا تعامل

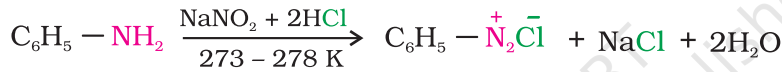
نہیں کرتے۔ یہ تعامل کاربل امین تعامل یا آئسوسائنائڈ ٹیسٹ کہلاتا ہے اور پرائمری امین کی جانچ میں اس کا استعمال کیا جاتا ہے۔

$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{Heat} R-NC + 3KCl + 3H_2O$$

5. نائٹرس ایسڈ کے ساتھ تعامل (Reaction with nitrous acid)

امین کے تینوں زمرے نائٹرس ایسڈ (جسے معدنی تیزاب اور سوڈیم نائٹرائٹ سے Situ میں بنایا جاتا ہے) کے ساتھ مختلف طریقوں سے تعامل کرتے ہیں۔

(a) پرائمری ایلیفیٹک امین نائٹرس ایسڈ کے ساتھ تعامل کرکے ایلیفیٹک ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں جو کہ غیر مستحکم ہونے کی وجہ سے مقداری اعتبار سے نائٹروجن گیس اور الکحل خارج کرتے ہیں۔ نائٹروجن گیس کا مقداری اخراج امینو ایسڈ اور پروٹین کے تخمینہ میں بروئے کار لایا جاتا ہے۔

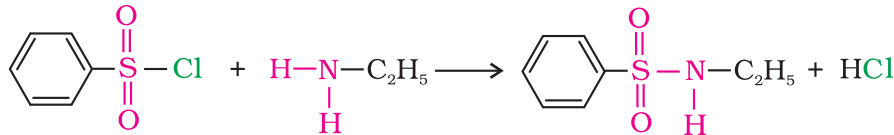
$$R-NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} [R-\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

(b) ایرومیٹک امین کم درجۂ حرارت (273-278 K) پر نائٹرس ایسڈ کے ساتھ تعامل کرکے ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں۔ ڈائی ایزونیم نمک مرکبات کا ایک اہم زمرہ ہے جو کہ متعدد قسم کے ایرومیٹک مرکبات کی تالیف میں استعمال کیے جاتے ہیں۔ انھیں سیکشن 13.7 میں بیان کیا گیا ہے۔

$$\underset{\text{اینیلین}}{C_6H_5-NH_2} \xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 + 2HCl} \underset{\text{بینزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ}}{C_6H_5-\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}} + NaCl + 2H_2O$$

سیکنڈری اور ٹرشری امین نائٹرس ایسڈ کے ساتھ مختلف انداز میں تعامل کرتے ہیں۔

6. ایرائل سلفونل کلورائڈ کے ساتھ تعامل (Reaction with arylsulphonyl chloride)

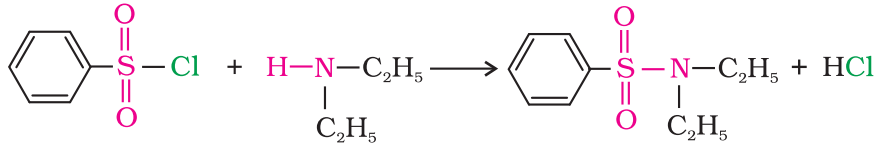
بینزین سلفونل کلورائڈ ($C_6H_5SO_2Cl$) جو کہ ہائنس برگ ریجنٹ کے طور پر بھی جانا جاتا ہے، پرائمری اور سیکنڈری امین سے تعامل کرکے سلفونمائڈ (Sulphonamides) بناتا ہے۔

(a) پرائمری امین کے ساتھ بینزین سلفونل کلورائڈ تعامل کرکے N-ایتھائل بینزین سلفونل ایمائڈ بناتا ہے۔

$$C_6H_5-SO_2-Cl + H-\underset{H}{N}-C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5-SO_2-\underset{H}{N}-C_2H_5 + HCl$$

N-ایتھائل بینزین سلفونیمائڈ
(الکائی میں حل پذیر)

سلفونیمائڈ (Sulphonamide) میں نائٹروجن سے منسلک ہائڈروجن قوی الیکٹران ودڈرائنگ سلفونل گروپ کی موجودگی کی وجہ سے بہت زیادہ تیزابی ہوتی ہے۔ اسی لیے یہ القلی میں حل پذیر ہے۔

(b) سیکنڈری امین کے ساتھ تعامل کے نتیجے میں N،N-ڈائی ایتھائل بینزین سلفونیمائڈ بنتا ہے۔

$$C_6H_5-SO_2-Cl + H-N(C_2H_5)-C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5-SO_2-N(C_2H_5)-C_2H_5 + HCl$$

N،N-ڈائی ایتھائل بینزین سلفونیمائڈ

کیونکہ N، N-ڈائی ایتھائل بینزین سلفونیمائڈ میں نائٹروجن ایٹم سے کوئی بھی ہائڈروجن ایٹم منسلک نہیں ہوتا، اسی لیے یہ تیزابی نہیں ہے اور القلی میں غیر حل پذیر ہے۔

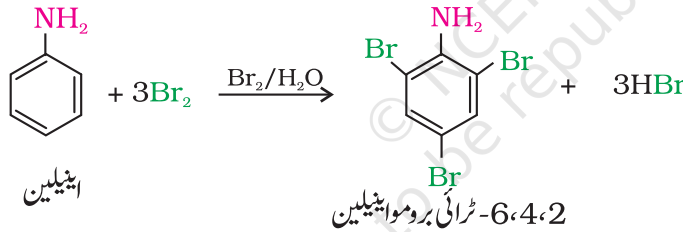
(c) ٹرشری امین، بینزین سلفونل کلورائڈ کے ساتھ تعامل نہیں کرتے۔ بینزین سلفونل کلورائڈ کے ساتھ امین کے مختلف انداز میں تعامل کرنے کی خصوصیت کا استعمال پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین میں فرق کرنے کے لیے کیا جاتا ہے اور امین کے آمیزہ کی علاحدگی میں بھی اس خصوصیت کا استعمال کیا جاتا ہے۔ حالانکہ آج کل بینزین سلفونل کلورائڈ کی جگہ p-ٹولوئین سلفونل کلورائڈ کا استعمال کیا جاتا ہے۔

7. الیکٹروفلک بدل (Electrophilic substitution)

آپ پہلے ہی پڑھ چکے ہیں کہ اینیلین پانچ ساختوں کی گمک مخلوط ہے۔ ان ساختوں میں آپ سب سے زیادہ الیکٹران کثافت کہاں پائیں گے؟ $-NH_2$ گروپ کے آرتھو اور پیرا مقامات بہت زیادہ الیکٹران کثافت کے مرکز بن جاتے ہیں۔ اس طرح $-NH_2$ گروپ آرتھو اور پیرا اڈائریکٹنگ ہے اور طاقتور ایکٹیویٹنگ گروپ ہے۔

(a) برومینیشن (Bromination) : اینیلین کمرہ کے درجۂ حرارت پر برومین وائر سے تعامل کر کے 2،4،6-ٹرائی برومواینیلین کا سفید رسوب بناتی ہے۔

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \xrightarrow{Br_2/H_2O} C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr$$

اینیلین — 2،4،6-ٹرائی برومواینیلین

ایرومیٹک امین کے الیکٹروفلک تعامل کے دوران سب سے اہم مسئلہ یہ ہے کہ ان کی تعاملیت بہت زیادہ ہے۔ بدل آرتھو اور پیرا مقامات پر واقع ہونے کا رجحان رکھتا ہے۔ اگر ہم مونو بدل اینیلین مشتق تیار کرنا چاہتے ہیں تو $-NH_2$ گروپ کے ایکٹیویٹنگ اثر پر کس طرح قابو پایا جاسکتا ہے۔ ایسیٹک ایسڈ کے ساتھ ایسائلیشن کے ذریعہ $-NH_2$ گروپ کو بچا کر اور پھر بدل ایمائڈ کی بدل امین میں آب پاشیدگی کے ذریعہ مطلوبہ بدل تعامل انجام دے کر ایسا کیا جاسکتا ہے۔

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{Pyridine}]{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[CH_3COOH]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow{OH^- \text{ or } H^+} p\text{-}BrC_6H_4NH_2$$

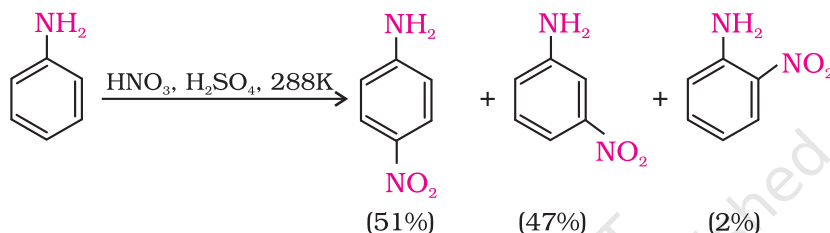
اینیلین — N-فینائل ایتھین ایمائڈ (ایسیٹینلائڈ) — اکبر — 4-برومواینیلین

ایسیٹینلائڈ (Acetanilide) کی نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر (Lone pair) گمک کی وجہ سے آکسیجن ایٹم کے ساتھ باہمی عمل کرتا ہے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے:

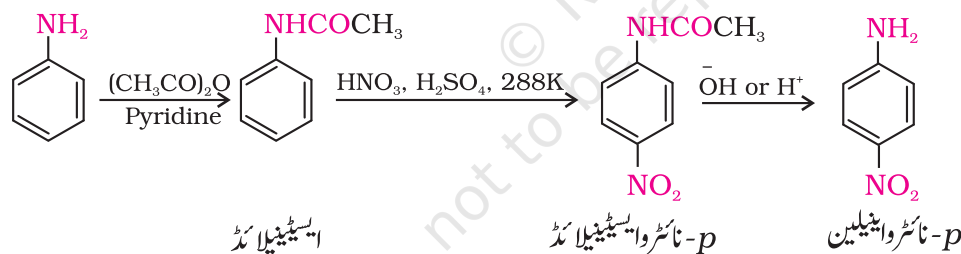
$$>\ddot{N}-\overset{\overset{\ddot{O}:}{\|}}{C}-CH_3 \longleftrightarrow >\overset{+}{N}=\overset{\overset{:\ddot{O}:^-}{|}}{C}-CH_3$$

اس طرح نائٹروجن پر الیکٹرانوں کا لون پیئر گمک کے ذریعہ بینزین رِنگ پر عطیہ کے لیے کم دستیاب رہتا ہے۔ اسی لیے $-NHCOCH_3$ کا ایکٹویٹنگ اثر امینوگروپ کے مقابلے کم ہے۔

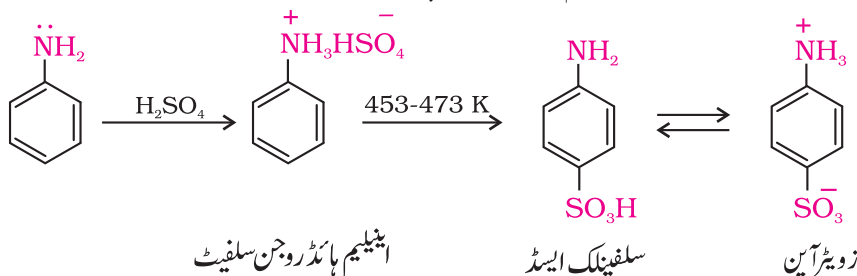
(b) نائٹریشن (Nitration): اینیلین کے براہ راست نائٹریشن سے نائٹرو مشتقوں کے علاوہ ٹیری تکسیدی ماحصلات (Tarry oxidation product) بنتے ہیں۔ علاوہ ازیں شدید تیزابی میڈیم میں اینیلین کے پروٹونیشن سے اینیلینیم آین بنتا ہے جو کہ میٹا ڈائریکٹنگ ہے۔ اسی لیے آرتھو اور پیرا مشتقوں کے علاوہ میٹا مشتقوں کی بھی قابل لحاظ مقدار حاصل ہوتی ہے۔

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4,\ 288K} p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (51\%) + m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (47\%) + o\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (2\%)$$

تاہم ایسیٹک این ہائڈرائڈ کے ساتھ $-NH_2$ گروپ کے ایسائلیشن کو محفوظ کرکے نائٹریشن تعامل کو کنٹرول کیا جاسکتا ہے اور p- نائٹرو مشتقوں کو اہم ماحصل کے طور پر حاصل کیا جاسکتا ہے۔

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{Pyridine}]{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ H_2SO_4,\ 288K} p\text{-}NO_2C_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow{\bar{O}H \text{ or } H^+} p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$$

ایسیٹینلائڈ — p- نائٹرو ایسیٹینلائڈ — p- نائٹرو اینیلین

(c) سلفونیشن (Sulphonation): اینیلین مرتکز سلفیورک ایسڈ سے تعامل کرکے اینیلینیم ہائڈروجن سلفیٹ (Anilinium hydrogensulphate) بناتی ہے جسے 453–473 K پر سلفیورک ایسڈ کے ساتھ گرم کرنے پر پیرامینو بینزین سلفونک ایسڈ حاصل ہوتا ہے جسے عام طور سے سلفینلک ایسڈ (Sulphanilic acid) کے نام سے جانا جاتا ہے۔

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5\overset{+}{N}H_3H\overset{-}{S}O_4 \xrightarrow{453\text{-}473\ K} p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3H \rightleftharpoons p\text{-}H_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3^-$$

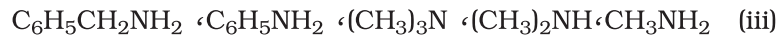
اینیلیم ہائڈروجن سلفیٹ — سلفینلک ایسڈ — زویٹر آین

اینیلین فریڈل کرافٹ تعامل (الکائلیشن اور ایسیٹائلیشن) نہیں کرتا کیونکہ یہ ایلیومینیم کلورائڈ (لیوئس ایسڈ، جو کہ وسیط کے طور پر استعمال کیا جاتا ہے) کے ساتھ نمک بنالیتا ہے۔ اس وجہ سے اینیلین کی نائٹروجن پر مثبت چارج آجاتا ہے اور اس طرح یہ مزید تعامل کے لیے ڈی ایکٹیویٹنگ گروپ کے طور پر کام کرتی ہے۔

متن پر مبنی سوالات

13.4 مندرجہ ذیل کو ان کی اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

(i) $C_2H_5NH_2$، $C_6H_5NH_2$، NH_3، $C_6H_5CH_2NH_2$ اور $(C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_2H_5NH_2$، $(C_2H_5)_2NH$، $(C_2H_5)_3N$، $C_6H_5NH_2$

(iii) CH_3NH_2، $(CH_3)_2NH$، $(CH_3)_3N$، $C_6H_5NH_2$، $C_6H_5CH_2NH_2$

13.5 مندرجہ ذیل تیزاب-اساس تعاملات کو مکمل کیجیے اور ماحصلات کے نام لکھیے۔

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \rightarrow$ (ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \rightarrow$

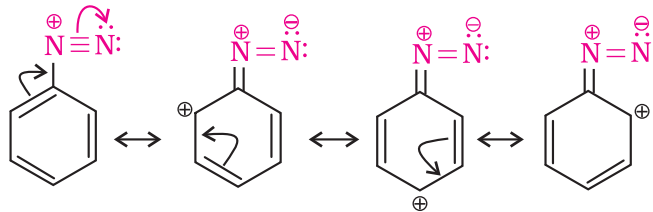
13.6 سوڈیم کاربونیٹ محلول کی موجودگی میں میتھائل آیوڈائڈ کی وافر مقدار کے ساتھ اینیلین کے آخری الکائلیشن ماحصل کے تعاملات لکھیے۔

13.7 بینزوئل کلورائڈ کے ساتھ اینیلین کا کیمیائی تعامل لکھیے اور بننے والے ماحصل کا نام بھی لکھیے۔

13.8 C_3H_9N سالماتی فارمولہ کے نظیری مختلف آئسومر کی ساختیں لکھیے۔ ان آئسومر کے IUPAC نام لکھیے جو نائٹرس ایسڈ کے ساتھ تعامل کر کے نائٹروجن گیس خارج کرتے ہیں۔

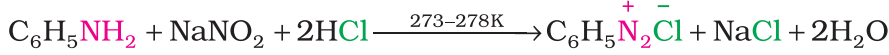
II۔ ڈائی ایزونیم نمک (Diazonium Salts)

ڈائی ایزونیم نمکوں کا جنرل فارمولہ $R\overset{+}{N_2}\overset{-}{X}$ ہے جہاں R الکائل گروپ کے لیے ہے اور $\overset{-}{X}$ آین Cl^- Br^-، HSO_4^-، BF_4^- وغیرہ۔ ان کے نام پدری ہائڈروکاربن (جن سے انھیں بنایا جاتا ہے) کے نام کے بعد ڈائی ایزونیم لگا کر اور پھر این آین کا نام جیسے کلورائڈ، ہائڈروجن سلفیٹ وغیرہ لکھ کر رکھا جاتا ہے۔ $\overset{+}{N_2}$ گروپ ڈائی ایزونیم گروپ کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر $C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}$ کا نام بینزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ ہے اور $C_6H_5N_2^+HSO_4^-$ کا نام بینزین ڈائی ایزونیم ہائڈروجن سلفیٹ ہے۔

پرائمری ایلیفیٹک امین بہت زیادہ غیر مستحکم الکائل ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں (سیکشن 13.6 ملاحظہ کیجیے) پرائمری ایرومیٹک امین ایرین ڈائی ایزونیم نمک بناتے ہیں جو کہ کم درجۂ حرارت (243–278 K) پر محلول میں مختصر وقفہ کے لیے مستحکم ہوتے ہیں۔ ایرین ڈائی ایزونیم آین کے استحکام کی تشریح گمک کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے۔

13.7 ڈائی ایزونیم نمکوں کو بنانے کا طریقہ (Method of Preparation of Diazonium Salts)

بینزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ کو K 273-278 پر نائٹرس ایسڈ کے ساتھ اینیلین کے تعامل سے بنایا جاتا ہے۔ نائٹرس ایسڈ کو تعامل آمیزہ میں سوڈیم نائٹریٹ اور ہائڈروکلورک ایسڈ کے تعامل سے حاصل کیا جاتا ہے۔ پرائمری ایرومیٹک امین کی ڈائی ایزونیم نمکوں میں تبدیلی ڈائی ایزوٹائزیشن **(Diazotisation)** کہلاتی ہے۔ غیر مستحکم ہونے کی وجہ سے ڈائی ایزونیم نمک کو عام طور سے اسٹور نہیں کیا جاتا اور ان کے بننے کے بعد فوراً ان کا استعمال کر لیا جاتا ہے۔

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{273-278K} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + NaCl + 2H_2O$$

13.8 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

بینزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ بے رنگ کرسٹلی ٹھوس ہے۔ یہ پانی میں بہت تیزی سے حل ہو جاتا ہے اور ٹھنڈے پانی میں مستحکم رہتا ہے، لیکن گرم پانی سے تعامل کرتا ہے، خشک حالت میں آسانی سے تحلیل ہو جاتا ہے۔ بینزین ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ پانی میں غیر حل پذیر ہے اور کمرہ کے درجۂ حرارت پر مستحکم ہے۔

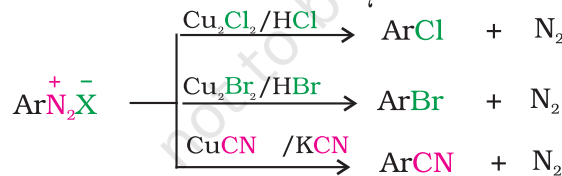
13.9 کیمیائی تعاملات (Chemical Reactions)

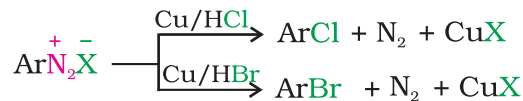
ڈائی ایزونیم نمکوں کے تعاملات کو موٹے طور پر دو زمروں میں تقسیم کیا جاسکتا ہے۔ [A] وہ تعاملات جن میں نائٹروجن ہٹاؤ شامل ہے اور [B] وہ تعاملات جن میں ڈائی ایزو گروپ (Diazo group) قائم رہتا ہے۔

A. نائٹروجن کے ہٹاؤ سے وابستہ تعاملات (Reactions involving displacement of nitrogen)

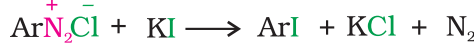
ڈائی ایزونیم گروپ ایک بہتر لیونگ گروپ (Leaving group) ہونے کی وجہ سے Cl^-، Br^-، I^-، CN^- اور OH^- جیسے دیگر گروپوں کے ذریعہ بدل دیا جاتا ہے یہ گروپ ایرومیٹک رِنگ سے نائٹروجن کو ہٹا دیتے ہیں۔ نائٹروجن تعامل آمیزہ سے گیس کی شکل میں خارج ہو جاتی ہے۔

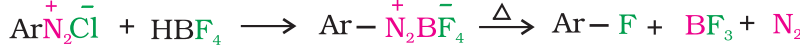
1۔ **ہیلائڈ اور سائنائڈ آین کے ذریعہ ہٹاؤ:** Cl^-، Br^- اور CN^- نیوکلیوفائل Cu(I) آین کی موجودگی میں آسانی کے ساتھ بینزین رِنگ پر پہنچ جاتے ہیں۔ یہ تعامل **سینڈمیئر تعامل** (Sandmeyer reaction) کہلاتا ہے۔

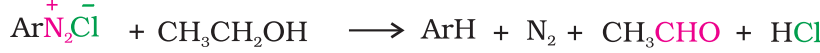
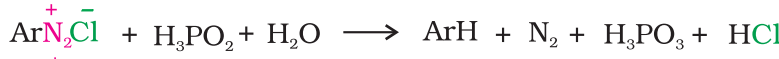
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Cl_2/HCl} ArCl + N_2$$
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Br_2/HBr} ArBr + N_2$$
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{CuCN/KCN} ArCN + N_2$$

متبادل طور پر، کلورین اور برومین کو کاپر پاؤڈر کی موجودگی میں ڈائی ایزونیم نمک محلول کا نظیری ہیلوجن ایسڈ سے تعامل کرا کر بھی بینزین رِنگ پر متعارف کرایا جاسکتا ہے۔ اس تعامل کو **گیٹر مین تعامل** (Gatterman reaction) کہتے ہیں۔

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HCl} ArCl + N_2 + CuX$$
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HBr} ArBr + N_2 + CuX$$

سینڈمیئر تعامل کے ذریعہ ہونے والی پیداوار گیٹر مین تعامل کے مقابلے بہتر ہوتی ہے۔

2۔ **آیوڈائڈ آین کے ذریعہ ہٹاؤ** (Replacement by iodide ion): آیوڈین کو بآسانی بینزین رِنگ سے متعارف نہیں کرایا جاسکتا ہے۔ لیکن جب ڈائی ایزونیم نمک محلول پوٹاشیم آیوڈائڈ سے تعامل کرتا ہے تو آیوڈو بینزین حاصل ہوتی ہے۔

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + KI \longrightarrow ArI + KCl + N_2$$

3۔ **فلورائڈ آین کے ذریعہ ہٹاؤ**(Replacement by fluoride ion): جب ایرین ڈائی ایزونیم کلورائڈ کا تعامل فلوروبورک ایسڈ کے ساتھ کرایا جاتا ہے تو ایرین ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ کا رسوب حاصل ہوتا ہے جو گرم کرنے پر تحلیل ہو جاتا ہے اور ایرائل فلورائڈ حاصل ہوتا ہے۔

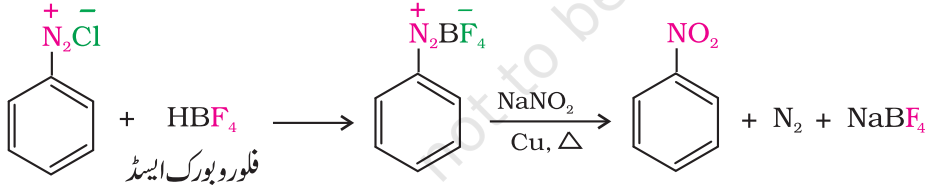
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow Ar-\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\Delta} Ar-F + BF_3 + N_2$$

4۔ **H کے ذریعہ ہٹاؤ**(Replacement by H): ہائپو فاسفورس ایسڈ (فاسفینک ایسڈ) یا ایتھنال جیسے معتدل قسم کے تحویلی ایجنٹ ڈائی ایزونیم نمکوں کی ایرین میں تحویل کر دیتے ہیں اور خود بالترتیب فاسفورس ایسڈ اور ایتھنل میں تکسید ہو جاتے ہیں۔

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + CH_3CH_2OH \longrightarrow ArH + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

5۔ **ہائڈراکسل گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ** (Replacement by hydroxyl group): اگر ڈائی ایزونیم نمک محلول کے درجۂ حرارت کو 283 K تک بڑھا دیا جائے تو نمک آب پاشیدہ ہو کر فینال بناتا ہے۔

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + HCl$$

6۔ $-NO_2$ گروپ کے ذریعہ ہٹاؤ (Replacement by $-NO_2$ group): جب ڈائی ایزونیم فلوروبوریٹ کو کاپر کی موجودگی میں آبی سوڈیم نائٹریٹ محلول کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے تو ڈائی ایزونیم گروپ کو $-NO_2$ کے ذریعہ ہٹا دیا جاتا ہے۔

$$C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow[Cu,\ \Delta]{NaNO_2} C_6H_5NO_2 + N_2 + NaBF_4$$

فلوروبورک ایسڈ

B. ایسے تعاملات جن میں ڈائی ایزو گروپ قایم رہتا ہے:

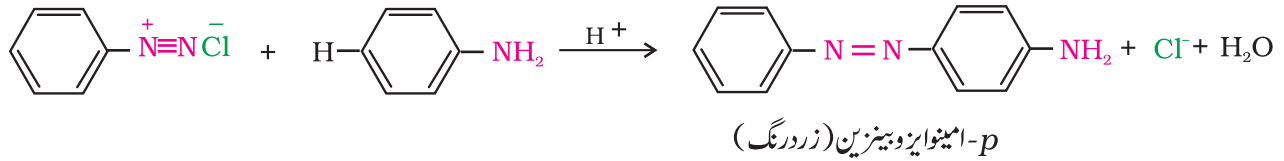
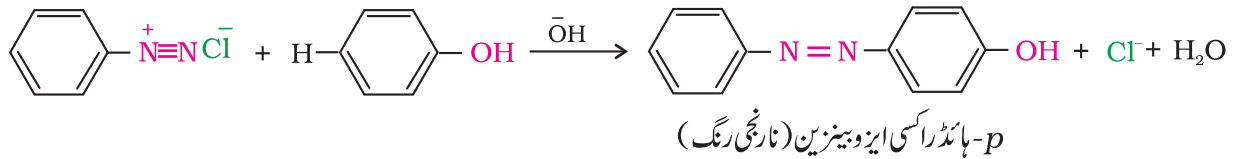
کپلنگ تعاملات (Coupling reactions)

ایزو ماحصلات ایسے توسیعی جفتہ نظام پر مشتمل ہوتے ہیں جس میں دونوں ایرومیٹک رِنگ $-N=N-$ بانڈ کے ذریعہ جڑے رہتے ہیں۔ یہ مرکبات عام طور سے رنگین ہوتے ہیں اور بطور ڈائی (Dyes) استعمال کیے جاتے ہیں۔ بینزین ڈائی ایزونیم کلورائڈ جب فینال (جس میں فینال سالمہ اپنی پیرا پوزیشن پر ڈائی ایزونیم نمک کے ساتھ جفتہ کی شکل میں ہوتا ہے) سے تعامل کرتا ہے تو پیرا ہائڈراکسی ایزوبینزین حاصل ہوتی ہے۔ اس قسم کا تعامل کپلنگ تعامل (Coupling reaction) کہلاتا ہے۔ اسی طرح اینیلین کے ساتھ ڈائی ایزونیم نمک پیرا- امینو ایزوبینزین بناتا ہے۔ یہ ایک الیکٹروفلک بدل تعامل کی مثال ہے۔

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\,\overset{-}{Cl} + H-C_6H_4-OH \xrightarrow{\bar{O}H} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH + Cl^- + H_2O$$

p-ہائڈراکسی ایزوبینزین (نارنجی رنگ)

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N\,\overset{-}{Cl} + H-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2 + Cl^- + H_2O$$

p-امینوایزوبینزین (زرد رنگ)

13.10 ایرومیٹک مرکبات کی تالیف میں ڈائی ایزونیم نمکوں کی اہمیت (Importance of Diazonium Salts in Synthesis of Aromatic Compounds)

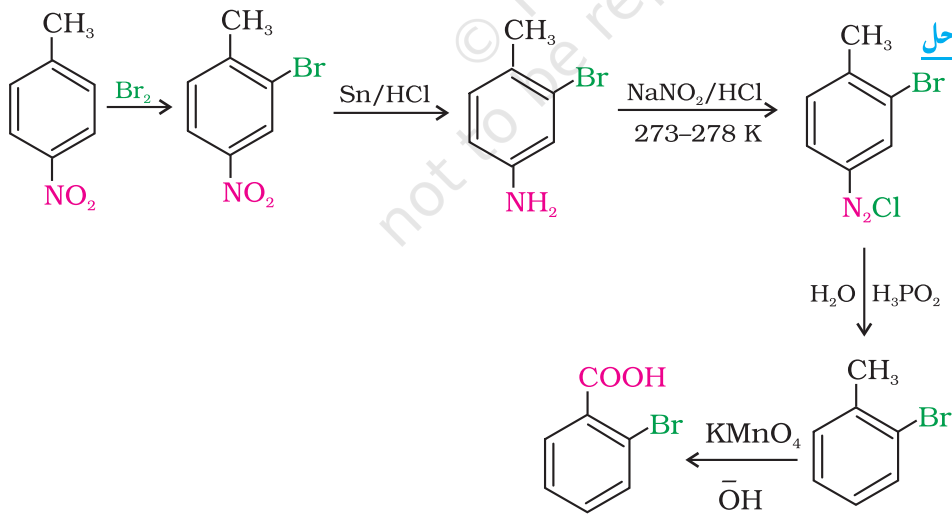
مذکورہ بالا تعاملات سے یہ بات واضح ہے کہ ڈائی ایزونیم نمک ایرومیٹک رنگ پر F–، Cl–، Br–، I–، CN–، OH–، NO_2– گروپوں کو متعارف کرانے کے لیے بہترین انٹرمیڈئیٹ ہیں۔

ایرائل فلورائڈ اور آیوڈائڈ براہ راست ہیلوجینیشن کے ذریعہ تیار نہیں کیے جاسکتے۔ سائنوگروپ کو کلوروبینزین میں کلورین کے نیوکلیوفلک بدل کے ذریعہ متعارف نہیں کیا جاسکتا لیکن ڈائی ایزونیم نمک سے سائنوبینزین (Cyanobenzene) کو بآسانی حاصل کیا جاسکتا ہے۔

اس طرح دیگر گروپوں کے ذریعہ ڈائی ایزوگروپ کا بدل ایسے بدل شدہ ایرومیٹک مرکبات کو تیار کرنے میں مددگار ہوتا ہے جنھیں بینزین میں براہ راست بدل یا بدل شدہ بینزین کے ذریعہ نہیں بنایا جاسکتا۔

مثال 13.5 آپ 4-نائٹروٹولوئین کو 2-بروموبینزوئک ایسڈ میں کس طرح تبدیل کریں گے؟

حل

$$\text{4-}CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow{Br_2} \text{(2-Br)}CH_3C_6H_3NO_2 \xrightarrow{Sn/HCl} \text{(2-Br)}CH_3C_6H_3NH_2 \xrightarrow[273\text{–}278\ K]{NaNO_2/HCl} \text{(2-Br)}CH_3C_6H_3N_2Cl \xrightarrow{H_2O\ |\ H_3PO_2} \text{(2-Br)}CH_3C_6H_4 \xrightarrow[\bar{O}H]{KMnO_4} \text{(2-Br)}C_6H_4COOH$$

متن پر مبنی سوالات

13.9 مندرجہ ذیل کو تبدیل کیجیے۔

(i) 3-میتھائل اینیلین کو 3-نائٹروٹولوئین میں

(ii) اینیلین کو 1، 3، 5-ٹرائی بروموبینزین میں

خلاصہ

امین، امونیا کے مشتق تصور کیے جاتے ہیں جنھیں ہائڈروجن ایٹموں کو الکائل یا ایرائل گروپوں سے بدل کر حاصل کیا جاتا ہے۔ امونیا کے ایک ہائڈروجن ایٹم کو بدلنے سے **$R\text{-}NH_2$** قسم کی ساخت حاصل ہوتی ہے جسے **پرائمری امین** کہتے ہیں۔ **سیکنڈری امین** کی ساخت **R_2NH** یا **$R\text{-}NHR'$** قسم کی ہوتی ہے اور ٹرشری امین کی ساخت **R_3N**، **$RNR'R''$** یا **R_2NR'** قسم کی ہوتی ہے۔ سیکنڈری اور ٹرشری امین سادہ امین کہلاتے ہیں اگر الکائل اور ایرائل گروپ یکساں ہیں۔ اگر گروپ غیر یکساں ہیں تو امین مخلوط (Mixed) کہلاتے ہیں۔ امونیا کی طرح تینوں قسم کے امین میں نائٹروجن ایٹم پر ایک بغیر ساجھے کا الیکٹران جوڑا ہوتا ہے جس کی وجہ سے یہ **لیوس اساس** کے جیسا طرزِ عمل ظاہر کرتے ہیں۔

امین عام طور سے نائٹرو مرکبات، ہیلائڈ، ایمائڈ، اِمائڈ (IMdes) وغیرہ سے بنتے ہیں۔ یہ ہائڈروجن بندش کو ظاہر کرتے ہیں جس سے ان کی طبیعی خصوصیات متاثر ہوتی ہیں۔ **الکائل امین** میں الیکٹران ریلیزنگ، اسٹیرک اور ہائڈروجن بندش عوامل کا مجموعی اثر پروٹک قطبی محلول میں بدل شدہ امونیم کیٹ آین کے استحکام کو متاثر کرتا ہے جس کی وجہ سے امین کی اساسی نوعیت متاثر ہوتی ہے۔ الکائل امین، امونیا کے مقابلے قوی اساس ہوتے ہیں۔ **ایرومیٹک امین** میں الیکٹران ریلیزنگ اور وڈرائنگ گروپ بالترتیب ان کی اساسی خصوصیت کو اور زیادہ کم کر دیتے ہیں۔ **اینیلین**، امونیا کے مقابلے کمزور اساس ہے۔ امین کے تعاملات نائٹروجن پر بغیر ساجھے کے الیکٹران جوڑوں کی دستیابی پر منحصر ہوتے ہیں۔ تعاملات کی قسم پر، نائٹروجن ایٹم پر ہائڈروجن ایٹموں کی تعداد کا اثر اور ماحصلات کی نوعیت پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کی شناخت اور ان کے درمیان فرق کرنے کے لیے ذمہ دار ہے۔ p-ٹولوئین سلفونل کلورائڈ کا استعمال پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کی شناخت میں کیا جاتا ہے۔ ایرومیٹک رنگ ایرومیٹک امین کی تعاملیت میں اضافہ کر دیتا ہے۔ ایرومیٹک امین کی تعاملیت کو **ایسائیلیشن عمل** (Acylation process) کے ذریعہ کنٹرول کیا جاسکتا ہے۔ یعنی ایسیٹائل کلورائڈ یا ایسیٹک این ہائڈرائڈ سے تعامل کے ذریعہ۔ **ٹرائی میتھائل امین** جیسے ٹرشری امین کا استعمال حشرات کو متوجہ کرنے والے مادے کے طور پر کیا جاتا ہے۔

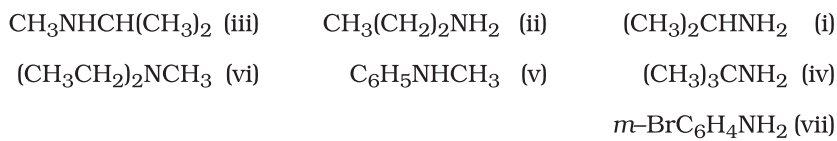
ایرائل ڈائی ایزونیم نمک جنھیں عام طور سے ایرائل امین سے حاصل کیا جاتا ہے، ڈائی ایزونیم گروپ کو متعدد قسم کے نیوکلیوفائل سے بدل دیتے ہیں اور ڈائی ایزوگروپ کی تحویلی علاحدگی کے ذریعہ ایرائل ہیلائڈ، سائنائڈ، فینال اور ایرینس کو تیار کرنے کے مفید طریقے فراہم کرتے ہیں۔ فینال یا ایرائل امین کے ساتھ ایرائل ڈائی ایزونیم نمکوں کے تعاملات ایزوڈائی (Azodyes) کی تشکیل کرتے ہیں۔

مشق

13.1 مندرجہ ذیل مرکبات کے IUPAC کے نام لکھیے اور ان کی درجہ بندی پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کے تحت کیجیے۔

(i) $(CH_3)_2CHNH_2$ (ii) $CH_3(CH_2)_2NH_2$ (iii) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

(iv) $(CH_3)_3CNH_2$ (v) $C_6H_5NHCH_3$ (vi) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

(vii) $m\text{-}BrC_6H_4NH_2$

13.2 مرکبات کے مندرجہ ذیل جوڑوں کے درمیان فرق کرنے کے لیے کیمیائی ٹیسٹ لکھیے۔

(i) میتھائل امین اور ڈائی میتھائل امین (Methylamine and dimethylamine)

(ii) سیکنڈری اور ٹرشری امین (Secondary and tertiary amines)

(iii) ایتھائل امین اور اینیلین (Ethylamine and aniline)

(iv) اینیلین اور بینزائل امین (Aniline and benzylamine)

(v) اینیلین اور N-میتھائل اینیلین

13.3 مندرجہ ذیل کی وجہ بتائیے:

(i) اینیلین کی pK_b قدر میتھائل امین کے مقابلے زیادہ ہے۔

(ii) ایتھائل امین پانی میں حل پذیر ہے جبکہ اینیلین غیر حل پذیر ہے۔

(iii) میتھائل امین پانی میں فیرک کلورائڈ کے ساتھ تعامل کرکے آبی فیرک آکسائڈ کا رسوب بناتا ہے۔

(iv) حالانکہ امینو گروپ ایرومیٹک الیکٹروفلک بدل تعاملات میں آرتھو اور پیرا ڈائریکٹنگ ہیں لیکن اینیلین نائٹریشن کے نتیجے میں اینیلین کی Substantial مقدار بناتی ہے۔

(v) اینیلین فریڈل کرافٹس تعامل نہیں کرتی۔

(vi) ایرومیٹک امین کے ڈائی ایزونیم نمک ایلیفیٹک امین کے مقابلے زیادہ مستحکم ہیں۔

(vii) پرائمری امین کی تالیف کے لیے گیبریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف (Gabriel phthalamide synthesis) کو کیوں ترجیح دی جاتی ہے؟

13.4 مندرجہ ذیل کو مرتب کیجیے:

(i) pK_b قدروں کی گھٹتی ہوئی ترتیب میں

$C_2H_5NH_2$، $C_6H_5NHCH_3$، $(C_2H_5)_2NH$ اور $C_6H_5NH_2$

(ii) اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

$C_6H_5NH_2$، $C_6H_5N(CH_3)_2$، $(C_2H_5)_2NH$ اور CH_3NH_2

(iii) اساسی قوت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

(a) اینیلین، p-نائٹرواینیلین اور p-ٹولوئڈین

(b) $C_6H_5NH_2$، $C_6H_5NHCH_3$، $C_6H_5CH_2NH_2$

(iv) گیسی حالت میں اساسی قوت کی گھٹتی ہوئی ترتیب میں

$C_2H_5NH_2$، $(C_2H_5)_2NH$، $(C_2H_5)_3N$ اور NH_3

(v) نقطہ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

C_2H_5OH، $(CH_3)_2NH$، $C_2H_5NH_2$

(vi) پانی میں حل پذیری کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں

$C_6H_5NH_2$، $(C_2H_5)_2NH$، $C_2H_5NH_2$

13.5 آپ مندرجہ ذیل کو کس طرح تبدیل کریں گے:

(i) ایتھانائک ایسڈ کو میتھین امین میں

(ii) ہیکسین نائٹرائل کو 1-امینوپینٹین میں

(iii) میتھانال کو ایتھانائک ایسڈ میں

(iv) ایتھین امین کو میتھین امین میں
(v) ایتھنا ئک ایسڈ کو پروپینا ئک ایسڈ میں
(vi) میتھین امین کو ایتھین امین میں
(vii) نائٹرو میتھین کو ڈائی میتھائل امین میں
(viii) پروپینا ئک ایسڈ کو ایتھنا ئک ایسڈ میں

13.6 پرائمری، سیکنڈری اور ٹرشری امین کی شناخت کا طریقہ بیان کیجیے۔ ملوث تعاملات کی کیمیائی مساوات بھی لکھیے۔

13.7 مندرجہ یل پر مختصر نوٹ لکھیے:
(i) کاربل امین تعامل (Carbylamine reaction)
(ii) ڈائی ایزوٹائزیشن (Diazotisation)
(iii) ہاف مین کا برومیمائڈ تعامل (Hoffmann's bromamide reaction)
(iv) کپلنگ تعامل (Coupling reaction)
(v) امونولسس (Ammonolysis)
(vi) ایسیٹائلیشن (Acetylation)
(vii) گیبریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف (Gabriel phthalimide synthesis)

13.8 مندرجہ ذیل تبدیلیاں انجام دیجیے:
(i) نائٹرو بینزین کی بینزونک ایسڈ میں
(ii) بینزین کی m- بروموفینال میں
(iii) بینزونک ایسڈ کی اینیلین میں
(iv) اینیلین کی 2، 4، 6-ٹرائی بروموفلورو بینزین میں
(v) بینزائل کلورائڈ کی 2-فینائل ایتھین امین میں
(vi) کلورو بینزین کی p-کلورو اینیلین میں
(vii) اینیلین کی p- برومو اینیلین میں
(viii) بینزامائڈ کی ٹولوئین میں
(ix) اینیلین کی بینزائل الکحل میں

13.9 مندرجہ ذیل تعاملات میں A، B اور C کی ساختیں لکھیے:

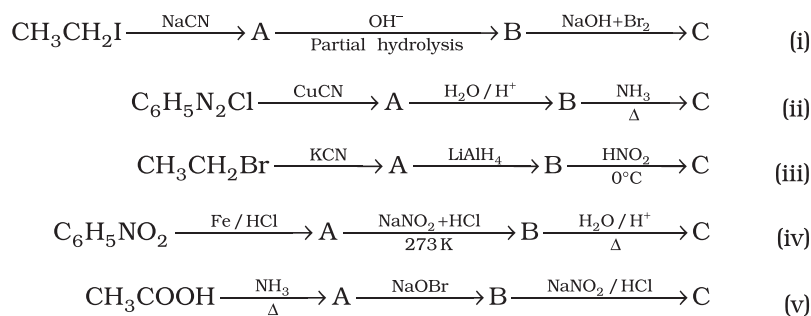
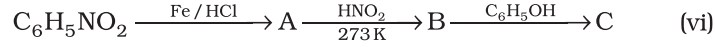
(i) $CH_3CH_2I \xrightarrow{NaCN} A \xrightarrow[\text{Partial hydrolysis}]{OH^-} B \xrightarrow{NaOH+Br_2} C$

(ii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuCN} A \xrightarrow{H_2O/H^+} B \xrightarrow[\Delta]{NH_3} C$

(iii) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow[0°C]{HNO_2} C$

(iv) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{NaNO_2+HCl} B \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H^+} C$

(v) $CH_3COOH \xrightarrow[\Delta]{NH_3} A \xrightarrow{NaOBr} B \xrightarrow{NaNO_2/HCl} C$

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{HNO_2} B \xrightarrow{C_6H_5OH} C$$ (vi)

13.10 ایک ایرومیٹک مرکب A آبی امونیا سے تعامل کرکے اور گرم کرنے پر مرکب B بناتا ہے جو کہ Br_2 اور KOH سے تعامل کرکے مرکب C بناتا ہے جس کا سالماتی فارمولہ C_6H_7N ہے۔ مرکب A، B اور C کی ساختیں اور IUPAC نام لکھیے۔

13.11 مندرجہ ذیل تعاملات کو مکمل کیجیے:

(i) $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + alc.KOH \rightarrow$

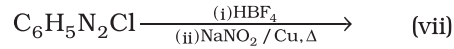
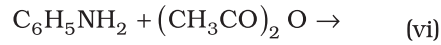
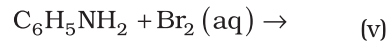
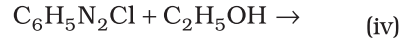
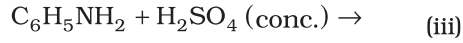
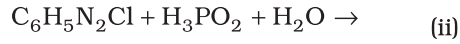
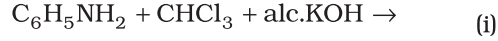
(ii) $C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow$

(iii) $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4\ (conc.) \rightarrow$

(iv) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow$

(v) $C_6H_5NH_2 + Br_2\ (aq) \rightarrow$

(vi) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2\,O \rightarrow$

(vii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[(ii)NaNO_2/Cu,\Delta]{(i)HBF_4}$

13.12 ایرومیٹک پرائمری امین کو گیبریل پی ایچ تھیلیمائڈ تالیف کے ذریعہ تیار کیوں نہیں کیا جا سکتا؟

13.13 نائٹرس ایسڈ کے ساتھ (i) ایرومیٹک اور (ii) ایلیفیٹک پرائمری امین کے تعاملات لکھیے۔

13.14 مندرجہ ذیل ہر ایک کی تشریح کیجیے:

(i) امین قابل موازنہ سالماتی کمیت والے الکوحل کے مقابلے کم تیزابی کیوں ہیں؟

(ii) پرائمری امین کے نقطۂ جوش ٹرشری امین کے مقابلے زیادہ کیوں ہیں؟

(iii) ایلیفیٹک امین، ایرومیٹک امین کے مقابلے قوی اساس کیوں ہیں؟

متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جوابات

13.4 (i) $C_6H_5NH_2 < NH_3 < C_6H_5CH_2NH_2 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_2. < (C_2H_5)_3N < (C_2H_5)_2NH$

(iii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5CH_2NH_2 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$